





USE OF TITANIUM DIOXIDE MIXTURES FOR PRODUCING CATALYSTS**Publication number:** WO2006053732**Publication date:** 2006-05-26**Inventor:** NETO SAMUEL (DE); STORCK SEBASTIAN (DE);
ZUEHLKE JUERGEN (DE); ROSOWSKI FRANK (DE)**Applicant:** BASF AG (DE); NETO SAMUEL (DE); STORCK
SEBASTIAN (DE); ZUEHLKE JUERGEN (DE);
ROSOWSKI FRANK (DE)**Classification:****- international:** *B01J23/00; B01J21/06; B01J23/22; B01J35/00;
B01J35/10; B01J37/02; C07C51/00; B01J21/00;
B01J23/00; B01J23/16; B01J35/00; B01J37/00;
C07C51/00;*
- European: B01J21/06; B01J23/00B; B01J23/22; B01J35/00B;
B01J35/10; B01J37/02C14; C07C51/265; C07C51/31B**Application number:** WO2005EP12283 20051116**Priority number(s):** DE200410055807 20041118**Cited documents:** WO2004103944
 WO2004103561
 WO2004103943
 WO2005011862
EP0539878**Report a data error here****Abstract of WO2006053732**

The invention relates to the use of titanium dioxide mixtures of the anatase form having defined physical properties for producing catalysts, which are particularly suitable for phthalic anhydride syntheses. The invention also relates to catalysts which contain titanium dioxide of the anatase form having defined physical properties.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Mai 2006 (26.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/053732 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/00 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01) *C07C 51/00* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/012283

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. November 2005 (16.11.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102004055807.8

18. November 2004 (18.11.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NETO, Samuel [FR/DE]; Louisenstr. 6, 01099 Dresden (DE). STORCK, Sebastian [DE/DE]; Uhlandstr. 37a, 68167 Mannheim (DE). ZÜHLKE, Jürgen [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 23, 67346 Speyer (DE). ROSOWSKI, Frank [DE/DE]; Burgstr. 28, 68165 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF TITANIUM DIOXIDE MIXTURES FOR PRODUCING CATALYSTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON TITANDIOXIDGEMISCHEN ZUR HERSTELLUNG VON KATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to the use of titanium dioxide mixtures of the anatase form having defined physical properties for producing catalysts, which are particularly suitable for phthalic anhydride syntheses. The invention also relates to catalysts which contain titanium dioxide of the anatase form having defined physical properties.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Titandioxidgemischen der Anatasform mit definierten physikalischen Eigenschaften zur Herstellung von Katalysatoren, die insbesondere zur Phthalsäureanhydridsynthese geeignet sind. Weiterhin betrifft die Erfindung Katalysatoren, die Titandioxid der Anatasform mit definierten physikalischen Eigenschaften enthalten.

WO 2006/053732 A1

Verwendung von Titandioxidgemischen zur Herstellung von Katalysatoren

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Titandioxidgemischen der Anatasform mit definierten physikalischen Eigenschaften zur Herstellung von Katalysatoren, die insbesondere zur Phthalsäureanhydridsynthese geeignet sind. Weiterhin betrifft die Erfindung Katalysatoren, die Titandioxidgemische der Anatasform mit definierten physikalischen Eigenschaften enthalten.

10

Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, die aus Vanadumpentoxid und Titandioxid bestehen, sind seit langem bekannt. Titandioxid in der Anatasmodifikation ist dabei der Hauptbestandteil der Aktivmasse der Phthalsäureanhydridkatalysatoren und dient zur Trägerung der katalytisch aktiven und selektiven Vanadumpentoxid

15 Komponenten.

20

DE-A 2 106 796 beschreibt die Herstellung von Trägerkatalysatoren zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, wobei das Titandioxid eine BET-Oberfläche von 15 bis 100 m²/g, vorzugsweise 25 bis 50 m²/g aufweist. Besonders geeignet ist eine Mischung aus Anatas der BET-Oberfläche von 7 bis 11 m²/g und Titandioxid-Hydrat der BET-Oberfläche > 100 m²/g, wobei die Komponenten alleine nicht geeignet wären.

25

In der EP-A 522 871 wird ein Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche des Titandioxids und der Katalysatoraktivität beschrieben. Gemäß dieser Schrift ist die Katalysatoraktivität bei einem Einsatz von Titandioxid mit BET-Oberflächen von unter 10 m²/g gering. Bei einem Einsatz von Titandioxid mit einer BET-Oberfläche größer als 60 m²/g ist die Lebensdauer des Katalysators reduziert und die Phthalsäureanhydridausbeute sinkt stark ab. Bevorzugt sind BET-Oberflächen von 15 bis 40 m²/g.

30

Zur Verbesserung der Phthalsäureanhydridausbeute und des Startverhaltens der Katalysatoren ist man in den letzten Jahren dazu übergegangen, aktivitätsstrukturierte Katalysatoren einzusetzen. Die einzelnen Katalysatorschichten werden so strukturiert, dass im Allgemeinen die Aktivität der einzelnen Schichten vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang hin zunimmt.

35

40

Beispielsweise beschreibt EP-A 985 648 die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin mit einem Katalysatorsystem, welches so strukturiert ist, dass die Porosität des Katalysators und damit die Aktivität vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang hin quasi kontinuierlich ansteigt. Die Porosität wird durch das freie Volumen zwischen den beschichteten Formkörpern der Schüttung im Reaktionsrohr definiert. In den Beispielen wurde die

spezifische Oberfläche der aktiven Komponenten durch die Variation der spezifischen Oberfläche des Titandioxids verändert, diese lag zwischen 40 und 140 m²/g.

5 Nach dem in der EP-A1 063 222 zusammengefassten Stand der Technik kann die Aktivitätssteigerung auf sehr verschiedenen Wegen erfolgen:

- (1) durch stetigen Anstieg des Phosphorgehalts,
- (2) durch stetigen Anstieg des Aktivmassengehalts,
- (3) durch stetige Abnahme des Alkaligehalts,
- 10 (4) durch stetige Abnahme des Leerraumes zwischen den einzelnen Katalysatoren
- (5) durch stetige Abnahme des Gehalts an Inertstoffen oder
- (6) durch stetige Zunahme der Temperatur

von der Oberschicht (Reaktoreingang) zur Unterschicht (Reaktorausgang).

15 Die BET-Oberfläche des Titandioxids sollte dabei zwischen 10 und 60 m²/g liegen. In den Beispielen der EP-A1 063 222 liegt die BET-Oberfläche konstant bei 22 m²/g.

Bei mehrlagigen Katalysatorsystemen wirkt sich die Abnahme der Aktivität der ersten Katalysatorschicht im Bezug auf die Lebensdauer des Katalysators negativ aus. Mit
20 zunehmender Alterung geht der Umsatz im Bereich der ersten hochselektiven Schicht zurück. Die Hauptreaktionszone wandert im Laufe der Katalysatorlebenszeit immer tiefer in das Katalysatorbett, d.h. der o-Xylo- oder Naphthalinfeed wird immer häufiger erst in den nachfolgenden weniger selektiven Schichten umgesetzt. Die Folge sind verringerte Phthalsäureanhydridausbeuten und eine erhöhte Konzentration an Neben-
25 produkten oder nicht umgesetzten Edukten. Um das Wandern der Hauptreaktionszone in die nachfolgenden Schichten zu vermeiden, kann die Salzbadtemperatur stetig angehoben werden. Mit zunehmender Lebensdauer der Katalysatoren führt allerdings auch diese Maßnahme zur Verringerung der Phthalsäureanhydridausbeute.

30 Die Aufgabe bestand demnach darin, Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf die Ausbeute, aufzuzeigen. Vor allem sollen Oxidationskatalysatoren aufgezeigt werden, insbesondere Phthalsäureanhydridkatalysatoren mit verbesserter Aktivität, Selektivität und Ausbeute. Die Aufgabe bestand weiterhin darin, Oxidationskatalysatoren zu finden, die im Einsatz in einem aktivitätsstrukturierten
35 mehrlagigen Katalysatorsystem die Vorteile hiervon mit denen einer hohen Lebensdauer und hohen Selektivität in den ersten Katalysatorschichten verknüpfen.

Es wurde überraschend gefunden, dass Titandioxid(e) A in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von größer als 15 m²/g und eine Wasserstoffaufnahme für die
40 Reduktion von Ti⁴⁺ zu Ti³⁺ von 5 bis 20 µmol/m² aufweist, im Gemisch mit einem oder mehreren weiteren Titandioxid(en) B in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von kleiner gleich 15 m²/g und eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti⁴⁺ zu

Ti^{3+} von 0,6 bis 7 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ aufweist, besonders für die Herstellung von Katalysatoren geeignet ist.

- 5 Vorteilhaft ist die Verwendung von Titandioxid(en) A, das eine BET-Oberfläche von 18 bis 90 m^2/g , insbesondere von 18 bis 55 m^2/g , aufweist. Bevorzugt weist Titandioxid A eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 5 bis 17 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ auf.

- 10 Vorteilhaft ist die Verwendung von Titandioxid(en) B, das eine BET-Oberfläche von 3 bis 15 m^2/g aufweist. Bevorzugt weist Titandioxid B eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 0,6 bis 5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ auf.

Die BET-Oberfläche des Titandioxidgemisches aus A und B weist vorteilhaft einen Wert von 5 bis 50 m^2/g , insbesondere von 10 bis 30 m^2/g , auf.

- 15 Die Mischung erfolgt vorteilhaft mit einem Verhältnis von Titandioxid(en) A zu Titandioxiden (B) von 0,5:1 bis 6:1, insbesondere von 1:1 bis 5:1.

- 20 Vorteilhaft werden nicht mehr als drei Titandioxide A und nicht mehr als drei Titandioxide B miteinandergemischt. Besonders bevorzugt besteht das erfindungsgemäß eingesetzte Titandioxidgemisch aus je einem Titandioxid aus der Gruppe A und B.

- 25 Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäß eingesetzte Titandioxidgemisch zur Herstellung von Katalysatoren, die in einem aktivitätsstrukturierten mindestens zweilagigen, bevorzugt mindestens dreilagigen Katalysatorsystem in der obersten, bzw. den oberen, insbesondere in der obersten, zum Reaktoreingang hin gelegenen, Katalysatorschichten verwendet werden.

- 30 Unter einem aktivitätsstrukturierten Katalysatorsystem wird ein System aus unterschiedlichen Katalysatorschichten verstanden, wobei sich die Aktivität der Katalysatoren von einer Schicht zur nächsten Schicht ändert. Im Allgemeinen sind Katalysatorsysteme bevorzugt, deren Aktivität vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang quasi kontinuierlich ansteigt. Allerdings können ein oder mehrere vor- oder zwischengelagerte Katalysatorschichten, die eine höhere Aktivität als die nachfolgenden Schichten aufweisen, verwendet werden.

- 35 Bei der Verwendung des erfindungsgemäß eingesetzten Titandioxidgemisches in einem mehrlagigen Katalysatorsystem wird dieses in der obersten Schicht vorteilhaft mit einem Verhältnis von Titandioxid(e) A zu Titandioxid(en) B von 0,8:1 bis 3:1, insbesondere 1:1 bis 2,5:1 eingesetzt. In den weiteren Schichten können Titandioxidgemische oder reine Titandioxide der Anatasmodifikation eingesetzt werden. Bei Verwendung
40 von Titandioxidgemischen liegt das Verhältnis von A zu B in der nächst unteren Schicht bei vorteilhaft 2:1 bis 5:1.

Besonders geeignet ist das genannte Titandioxidgemisch zur Herstellung von Oxidationskatalysatoren für die Synthese von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden. Bei diesen katalytischen Gasphasenoxidationen von aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, o-, m- oder p-Xylol, Naphthalin, Toluol, Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) oder β -Picolin (3-Methylpyridin) werden je nach Ausgangsmaterial beispielsweise Benzaldehyd, Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellithsäureanhydrid oder Nicotinsäure gewonnen.

Besonders geeignet ist das genannte Titandioxidgemisch zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid-Katalysatoren, die in einem aktivitätsstrukturierten mindestens zweilagigen, bevorzugt mindestens dreilagigen Katalysatorsystem in der obersten (bei einem zweilagigen Katalysatorsystem), bzw. in den zwei obersten oder in der obersten Katalysatorschicht (bei einem drei- oder mehrlagigen Katalysatorsystem) verwendet werden. Gegebenenfalls können der erfindungsgemäßen Katalysatoroberschicht enthaltend das genannte Titandioxidgemisch eine oder mehrere Katalysatorschichten vorgelegt sein.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators, der nachfolgend beschrieben wird, vorteilhaft Benzaldehyd, Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellithsäureanhydrid oder Nicotinsäure herstellen lässt. Dazu wird im Allgemeinen ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung des erfindungsgemäßen Katalysators befindet. Besonders vorteilhaft wird die Oxidation unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators in einem aktivitätsstrukturierten Katalysatorsystem durchgeführt.

Als Katalysatoren sind oxidische Trägerkatalysatoren geeignet. Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin oder Gemischen davon verwendet man üblicherweise kugelförmige, ringförmige oder schalenförmige Träger aus einem Silikat, Siliciumcarbid, Porzellan, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Rutil, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilicat (Steatit), Zirkoniumsilicat oder Cersilicat oder Mischungen davon. Besonders bewährt haben sich sogenannte Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf den Träger aufgebracht ist. Als katalytisch aktiver Bestandteil dient vorzugsweise Vanadiumpentoxid. Weiter können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxydischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise indem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen. Derartige Promotoren sind beispielsweise die Alkalimetalloxide, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Co-

- baltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid. Die Alkalimetalloxide wirken beispielsweise als die Aktivität vermin-
5 dernde und die Selektivität erhöhende Promotoren. Weiterhin können der katalytisch aktiven Masse organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinylaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat, Vinylacetat/Ethylen sowie Hydroxyethylcellulose zugesetzt werden, wobei Bindermengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lö-
10 sung der Aktivmassenbestandteile, eingesetzt wurden (EP-A 744 214). Bevorzugt werden organische Binder wie in der DE-A 198 24 532 beschrieben verwendet. Wird die katalytisch aktive Masse ohne organische Bindemittel auf den Träger aufgetragen, so sind Beschichtungstemperaturen über 150°C von Vorteil. Bei Zusatz der oben angege-
benen Bindemittel liegen die brauchbaren Beschichtungstemperaturen je nach ver-
wendetem Bindemittel zwischen 50 und 450°C (DE-A 2106796). Die aufgetragenen
15 Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des Katalysators und Inbetriebnahme des Re-
aktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Binderzusatz hat den Vorteil, dass die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so dass Transport und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.
- 20 Der Katalysator für die Phthalsäureanhydridsynthese weist auf porösem und/oder nicht-porösem Trägermaterial vorteilhaft 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, wobei diese Aktivmasse 3 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 1,0 Gew.-% P, 0 bis 1,5 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest ein Gemisch aus Titandioxid(e) A in Anatasmodifikation, das eine BET-
25 Oberfläche von größer als 15 m²/g und eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 5 bis 20 µmol/m² aufweist, und Titandioxid(e) B in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von kleiner gleich 15 m²/g und eine Wasserstoffauf-
nahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 0,6 bis 7 µmol/m² aufweist.
- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform weist in der ersten, obersten Schicht der Katalysator auf Trägermaterial 5 bis 12 Gew.-% bezogen auf den gesamten Katalysator Aktivmasse auf, wobei diese Aktivmasse 3 bis 20 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1,5 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als
35 Rest ein Gemisch aus Titandioxid(e) A in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von größer als 15 m²/g und eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 5 bis 20 µmol/m² aufweist, und Titandioxid(e) B in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von kleiner gleich 15 m²/g und eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 0,6 bis 7 µmol/m² aufweist.
- 40 Im Allgemeinen werden mehrlagige Katalysatorsysteme verwendet, in dem der weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet wird, dass das Reaktionsgas zuerst mit diesem Katalysator und erst im Anschluss daran mit dem aktiveren Katalysator in der

zweiten Schicht in Kontakt kommt. Gegebenenfalls können vor- oder zwischengelagerte Katalysatorschichten, die eine höhere Aktivität als die anschließende Katalysatorschicht aufweisen, verwendet werden. Anschließend kommt das Reaktionsgas mit den noch aktiveren Katalysatorschichten in Kontakt. Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren können auf die gleiche oder auf unterschiedliche Temperaturen thermostatisiert werden.

Bevorzugt werden drei- bis fünflagige Katalysatorsysteme verwendet, insbesondere drei- und vierlagige Katalysatorsysteme. Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme, deren Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht quasi kontinuierlich ansteigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform eines mindestens dreilagigen Katalysatorsystems weisen die Katalysatoren für die Phthalsäureanhydridsynthese folgende Zusammensetzung auf:

- 15 - für die erste, oberste Schicht (Schicht a), zum Reaktoreingang hin gelegen):
7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
6 bis 11 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5)
20 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid enthält und als Rest zu 100 Gew.-% ein Gemisch aus Titandioxid(e) A in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von größer als $15 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 5 bis $20 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ aufweist,
25 und Titandioxid(e) B in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von kleiner gleich $15 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 0,6 bis $7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ aufweist
- 30 - für die zweite, mittlere Schicht (Schicht b)):
7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
5 bis 13 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5)
0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
0 bis 0,4 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid
35 0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation, gegebenenfalls wie in Schicht a)
- 40 - für die dritte, unterste Schicht (Schicht c), zum Reaktorausgang hin gelegen):
8 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
5 bis 30 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5)

- 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
 0 bis 0,3 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid
 0,05 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)
 enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, insbesondere in Anatasmodifikation, gegebenenfalls wie in Schicht a).

In einer bevorzugten Ausführungsform eines mindestens vierlagigen Katalysatorsystems weisen die Katalysatoren folgende Zusammensetzung auf:

- 10 - für die erste Schicht (Schicht a), zum Reaktoreingang hin gelegen):
 7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
 6 bis 11 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5)
 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
 15 0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid
 enthält und als Rest zu 100 Gew.-% ein Gemisch aus Titandioxid(e) A in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von größer als $15 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 5 bis $20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ aufweist, und Titandioxid(e) B in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von
 20 kleiner gleich $15 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 0,6 bis $7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ aufweist
- für die zweite Schicht (Schicht b1)):
 7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
 25 4 bis 15 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5)
 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
 0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid
 0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)
 30 enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation, gegebenenfalls wie in Schicht a)
- für die dritte Schicht (Schicht b2)):
 7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
 35 5 bis 15 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5)
 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
 0 bis 0,4 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid
 0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)
 40 enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation, gegebenenfalls wie in Schicht a)

- für die vierte Schicht (Schicht c, zum Reaktorausgang hin gelegen):
8 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
5 bis 30 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5)
0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
0,05 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmmodifikation, gegebenenfalls wie in Schicht a).
- 10 Allgemein können die Katalysatorschichten a), b1), b2) und/oder c) auch so angeordnet sein, dass sie jeweils aus zwei oder mehreren Schichten bestehen. Diese Zwischenschichten haben vorteilhaft intermediate Katalysatorzusammensetzungen.
- 15 Anstelle von gegeneinander abgegrenzter Schichten der verschiedenen Katalysatoren kann auch ein quasi-kontinuierlicher Übergang der Schichten und ein quasi-gleichmäßiger Anstieg der Aktivität dadurch bewirkt werden, dass man beim Übergang von einer Schicht zur nächsten Schicht eine Zone mit einer Vermischung der aufeinander folgenden Katalysatoren vornimmt.
- 20 Die Katalysatoren werden zur Reaktion schichtweise in die Rohre eines Rohrbündelreaktors gefüllt. Über die so angeordnete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Salzbadtemperaturen von im Allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C und besonders bevorzugt 340 bis 400°C, geleitet. Die unterschiedlichen Katalysatorschüttungen können allerdings auch auf unterschiedliche Temperaturen thermostatisiert werden.
- 25 Die Schüttungslänge der ersten Katalysatorschicht macht vorzugsweise mehr als 20 bis 80 % der gesamten Katalysatorfüllhöhe im Reaktor aus. Die Schüttungshöhe der ersten beiden, bzw. der ersten drei Katalysatorschichten macht vorteilhaft mehr als 60 bis 95 % der gesamten Katalysatorfüllhöhe aus. Gegebenenfalls können eine oder mehrere Katalysatorschichten, die bevorzugt weniger als 20 % der gesamten Katalysatorfüllhöhe ausmachen, der genannten ersten Katalysatorschicht vorgelagert sein. Typische Reaktoren weisen eine Füllhöhe von 250 cm bis 350 cm auf. Die Katalysatorschichten können auch gegebenenfalls auf mehrere Reaktoren verteilt werden.
- 35 Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas (Ausgangsgasgemisch) wird im Allgemeinen durch Vermischen eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren, wie Stickstoff, und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf und/oder Kohlendioxid enthalten kann, mit dem zu oxidierenden o-Xylol oder Naphthalin erzeugt. Das Reaktionsgas enthält im Allgemeinen 1 bis 100 mol%, vorzugsweise 2 bis 50 mol% und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol% Sauerstoff. Im Allgemeinen wird das Reaktionsgas mit 5 bis 140 g/Nm³ Gas, vorzugs-
- 40

weise 60 bis 120 g/Nm³ und besonders bevorzugt 80 bis 120 g/Nm³ o-Xylol und/oder Naphthalin beladen.

- 5 Gewünschtenfalls kann man für die Phthalsäureanhydridherstellung noch einen nachgeschalteten Finishing-Reaktor vorsehen, wie er beispielsweise in der DE-A 198 07 018 oder DE-A 20 05 969 beschrieben ist. Als Katalysator verwendet man dabei im Vergleich zum Katalysator der letzten Schicht vorzugsweise einen noch aktiveren Katalysator.
- 10 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren haben den Vorteil verbesserter Performance. Diese Verbesserung ist auch noch bei hoher Beladungen mit o-Xylol und/oder Naphthalin, z.B. bei 100 g/Nm³, festzustellen.

Beispiele

A. Herstellung der Katalysatoren

5

A.1 Herstellen des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems 1
(4-Schichtenkatalysatorsystem)

Oberschicht (a)

- 10 29,3 g Anatas (BET-OF 7 m²/g, H₂-Aufnahme: 4,9 µmol/m²), 69,8 g Anatas (BET-OF 20 m²/g, H₂-Aufnahme: 7,7 µmol/m²), 7,8 g V₂O₅, 1,9 g Sb₂O₃, 0,49 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 h gerührt. Dieser Suspension wurden 50 g organischer Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion zugegeben. Die erhal-
- 15 tene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äußere Durchmesser von 7 mm, einer Länge von 7 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach einer Stunde
- 20 Kalzination bei 450°C 7,1 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅), 1,8 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb₂O₃), 0,36 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs). Die BET-Oberfläche der TiO₂ Mischung betrug 15,8 m²/g.

Obere Mittelschicht (b1)

- 25 24,6 g Anatas (BET-OF 7 m²/g, H₂-Aufnahme: 4,9 µmol/m²), 74,5 g Anatas (BET-OF 20 m²/g, H₂-Aufnahme: 7,7 µmol/m²), 7,8 g V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,35 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 h gerührt. Dieser Suspension wurden 50 g organischer Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion zugegeben. Die erhal-
- 30 tene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äußere Durchmesser von 7 mm, einer Länge von 7 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale,
- 35 enthielt nach einer Stunde Kalzination auf 450°C 7,1 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅), 2,4 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb₂O₃), 0,26 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs). Die BET-Oberfläche der TiO₂ Mischung betrug 16,4 m²/g.

Untere Mittelschicht (b2)

- 40 24,8 g Anatas (BET-OF 7 m²/g, H₂-Aufnahme: 4,9 µmol/m²), 74,5 g Anatas (BET-OF 20 m²/g, H₂-Aufnahme: 7,7 µmol/m²), 7,8 g V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,13 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 h gerührt. Dieser Suspension

wurden 50 g organischer Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinyllaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 7 mm, einer Länge von 7 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Kalzination auf 450°C 7,1 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,4 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs). Die BET-Oberfläche der TiO_2 Mischung betrug 16,4 m^2/g .

Unterschicht (c)

17,2 g Anatas (BET-OF 7 m^2/g , H_2 -Aufnahme: 4,9 $\mu mol/m^2$), 69,1 g Anatas (BET-OF 27 m^2/g , H_2 -Aufnahme: 16,1 $\mu mol/m^2$), 21,9 g V_2O_5 , 1,5 g $NH_4H_2PO_4$ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 h gerührt. Dieser Suspension wurden 55 g organischer Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinyllaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 7 mm, einer Länge von 7 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Kalzination auf 450°C 20,00 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 0,38 Gew.-% Phosphor (berechnet als P). Die BET-Oberfläche der TiO_2 Mischung betrug 20,9 m^2/g .

A.2 Herstellen des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems 2 (3-Schichtenkatalysatorsystem)

Oberschicht (a)

34,3 g Anatas (BET-OF 7 m^2/g , H_2 -Aufnahme: 4,9 $\mu mol/m^2$), 63,6 g Anatas (BET-OF 20 m^2/g , H_2 -Aufnahme: 7,7 $\mu mol/m^2$), 7,74 g V_2O_5 , 2,58 g Sb_2O_3 , 0,48 g Cs_2CO_3 wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V_2O_5 , 2,4 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,36 Gew.-% Cs. Die BET-Oberfläche betrug 14,7 m^2/g .

Mittelschicht (b)

- 24,6 g Anatas (BET-OF 7 m²/g, H₂-Aufnahme: 4,9 µmol/m²), 54,9 g Anatas (BET-OF 27 m²/g, H₂-Aufnahme: 16,1 µmol/m²), 7,74 g V₂O₅, 2,37 g Sb₂O₃, 0,10 g Cs₂CO₃ wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 9 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.
- Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 8,6 Gew.-% V₂O₅, 2,6 Gew.-% Sb₂O₃, 0,10 Gew.-% Cs. Die BET-Oberfläche betrug 20,8 m²/g.

Unterschicht (c)

- 24,6 g Anatas (BET-OF 7 m²/g, H₂-Aufnahme: 4,9 µmol/m²), 73,7 g Anatas (BET-OF 30 m²/g, H₂-Aufnahme: 2,8 µmol/m²), 25,0 g V₂O₅, 1,7 g NH₄H₂PO₄ wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 62 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.
- Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 20,0 Gew.-% V₂O₅, 0,4 Gew.-% P. Die BET-Oberfläche betrug 24,2 m²/g.A.2

A.3 Herstellen des Vergleich-Katalysatorsystems 3 (3-Schichtenkatalysatorsystem)

- Oberschicht (a)
- 46,0 g Anatas (BET-OF 9 m²/g, H₂-Aufnahme: 0,4 µmol/m²), 51,9 g Anatas (BET-OF 27 m²/g, H₂-Aufnahme: 16,1 µmol/m²), 7,74 g V₂O₅, 2,58 g Sb₂O₃, 0,44 g Cs₂CO₃ wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4mm, Außendurchmesser (AD) x Länge (L) x Innendurchmesser (ID)) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.
- Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,33 Gew.-% Cs. Die BET-Oberfläche betrug 18,4 m²/g.

Mittelschicht (b)

- 21,5 g Anatas (BET-OF 9 m²/g, H₂-Aufnahme: 0,4 µmol/m²), 86,1 g Anatas (BET-OF 27 m²/g, H₂-Aufnahme: 16,1 µmol/m²), 14,2 g V₂O₅, 1,7 g NH₄H₂PO₄ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 9 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.
- Die auf diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 11,5 Gew.-% V₂O₅, 0,4 Gew.-% P. Die BET-Oberfläche betrug 21,3 m²/g.

15 Unterschicht (c)

- 24,6 g Anatas (BET-OF 9 m²/g, H₂-Aufnahme: 0,4 µmol/m²), 73,7 g Anatas (BET-OF 30 m²/g, H₂-Aufnahme: 2,8 µmol/m²), 25,0 g V₂O₅, 1,7 g NH₄H₂PO₄ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 62 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 9 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.
- Die auf diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 20,0 Gew.-% V₂O₅, 0,4 Gew.-% P. Die BET-Oberfläche betrug 19,9 m²/g.

A.4 Herstellen des Vergleich-Katalysatorsystems 4 (3-Schichtenkatalysatorsystem)

30

Oberschicht (a)

- 34,3 g Anatas (BET-OF 9 m²/g, H₂-Aufnahme: 0,4 µmol/m²), 63,6 g Anatas (BET-OF 20 m²/g, H₂-Aufnahme: 1,5 µmol/m²), 7,74 g V₂O₅, 2,58 g Sb₂O₃, 0,48 g Cs₂CO₃ wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.
- Die auf diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,36 Gew.-% Cs. Die BET-Oberfläche betrug 16,1 m²/g.

Mittelschicht (b)

34,3 g Anatas (BET-OF 9 m²/g, H₂-Aufnahme: 0,4 µmol/m²), 102,9 g Anatas (BET-OF 20 m²/g, H₂-Aufnahme: 1,5 µmol/m²), 11,0 g V₂O₅, 3,7 g Sb₂O₃, 2,3 g NH₄H₂PO₄ und 0,19 g Cs₂CO₃ wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 52 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 9 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,10 Gew.-% Cs, 0,4 Gew.-% P. Die BET-Oberfläche betrug 17,3 m²/g.

15 Unterschicht (c)

28,7 g Anatas (BET-OF 9 m²/g, H₂-Aufnahme: 0,4 µmol/m²), 86,2 g Anatas (BET-OF 30 m²/g, H₂-Aufnahme: 2,8 µmol/m²), 29,2 g V₂O₅, 2,0 g NH₄H₂PO₄ wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 60 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 20,0 Gew.-% V₂O₅, 0,4 Gew.-% P. Die BET-Oberfläche betrug 24,8 m²/g.

A.5 Herstellen des Vergleich-Katalysatorsystems 5 gemäß WO 2004/103944 (Katalysator 2)
30 (4-Schichtenkatalysatorsystem)

Oberschicht (a)

29,27 g Anatas (TiO₂-1, BET-OF 9 m²/g, H₂-Aufnahme: 0,4 µmol/m²), 69,80 g Anatas (TiO₂-2, BET-OF 20 m²/g, H₂-Aufnahme: 1,5 µmol/m²), 7,83 g Vanadiumpentoxid, 2,61 g Antimonoxid, 0,49 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also

die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Kalzination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,36 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 27,20 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 63,46 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

5

Mittelschicht (b1)

24,61 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m²/g, H₂-Aufnahme: 0,4 µmol/m²), 74,46 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 20 m²/g, H₂-Aufnahme: 1,5 µmol/m²), 7,82 g Vanadiumpentoxid, 2,60 g Antimonoxid, 0,35 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Kalzination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,26 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,60 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 67,79 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Mittelschicht (b2)

24,82 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m²/g, H₂-Aufnahme: 0,4 µmol/m²), 74,46 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 20 m²/g, H₂-Aufnahme: 1,5 µmol/m²), 7,82 g Vanadiumpentoxid, 2,60 g Antimonoxid, 0,135 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Kalzination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,60 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 67,79 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Unterschicht (c)

17,23 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m²/g, H₂-Aufnahme: 0,4 µmol/m²), 69,09 g Anatas (TiO_2 -3, BET-OF 27 m²/g, H₂-Aufnahme: 2,8 µmol/m²), 21,97 g Vanadiumpentoxid, 1,55 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser

40

Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Kalzination auf 450°C 20,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 0,38 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid (TiO_2-1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid (TiO_2-3).

10

B Messung des Wasserstoffverbrauchs bei der Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+}

200 mg des TiO_2 in der Anatas-Modifikation wurden als pulverförmige Schüttung in dem Reaktor positioniert. Zunächst wurde eine Vorbehandlung durchgeführt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Dazu wurde die Probe in Helium mit 20 K/min auf 673 K aufgeheizt und eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen auf unter 232 K und Spülen in Helium wurde das Experiment durchgeführt. Die Probe wurde dazu mit einer Rampe von 15 K/min auf eine Endtemperatur von 1373 K im H_2/He Strom aufgeheizt (10 % H_2 in He, Fluss: 30 Nml/min). Der Wasserstoffverbrauch wurde mittels Gaschromatographie (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) ermittelt und anschließend auf die eingesetzte Menge / Oberfläche der Probe normiert.

25 C Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid

C.1 3-Schichtenkatalysator

Von unten nach oben wurden jeweils 0,70 m des Katalysators der Unterschicht (c), 0,60 m des Katalysators der Mittelschicht (b) und 1,50 m des Katalysators der Oberschicht (a) in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzschieme umgeben, eine 2 mm Thermohülse mit eingebautem Zuelement diente der Katalysatortemperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4 Nm^3 -Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 0 bis 100 g/ Nm^3 geleitet. Dabei wurden bei 60 - 100 g o-Xylol/ Nm^3 die in Tabelle 2 zusammengefassten Ergebnisse erhalten ("PSA-Aubeute" bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol).

40 C.2 4-Schichtenkatalysator

Von unten nach oben wurden jeweils 0,70 m des Katalysators der Unterschicht (c), 0,70 m des Katalysators der Mittelschicht 2 (b2), 0,50 m des Katalysators der Mittelschicht 1 (b1) und 1,30 m des Katalysators der Oberschicht (a) in ein 3,85 m langes

Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Im übrigen erfolgte die Versuchsdurchführung wie in C.1 angegeben.

Die Versuchsergebnisse nach der Aktivierung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

5 Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

	HST	Hot Spot-Temperatur
	OS	Oberschicht
	SBT	Salzbadtemperatur
10	PHD	Phthalid
	PSA	Phthalsäureanhydrid

Tabelle 1: Ergebnisse der katalytischen Tests der 4-Schichtenkatalysatoren

	Katalysator-System 1	Katalysator-System 1	Vergleichs-Katalysator-System 5		
Schüttungslängen [cm]	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70		
Beladung o-Xylol [g/Nm ³]	80	100	100		
SBT [°C]	365	362	360		
HST-OS [°C]	439	447	440		
PHD [Gew.-%]	0,03	0,03	0,02		
PSA-Ausbeute [Gew.-%]	114,6	114,1	113,5		

5 Tabelle 2: Ergebnisse der katalytischen Tests der 3-Schichtenkatalysatoren

	Katalysator-System 2	Vergleichs-Katalysator-System 3	Vergleichs-Katalysator-System 4
Schüttungslängen [cm]	150, 70, 60	150, 60, 70	140, 80, 60
Beladung o-Xylol [g/Nm ³]	70	70	60
SBT [°C]	360	356	375
HST-OS [°C]	438	461	433
PHD [Gew.-%]	0,02	0,03	0,05
PSA-Ausbeute [Gew.-%]	113,5	111,5	112

Patentansprüche

1. Verwendung von einem oder mehreren Titandioxid(en) A in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von größer als $15 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 5 bis $20 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ aufweist, im Gemisch mit einem oder mehreren weiteren Titandioxid(en) B in Anatasmodifikation, das eine BET-Oberfläche von kleiner gleich $15 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 0,6 bis $7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ aufweist, zur Herstellung von Katalysatoren.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei A eine BET-Oberfläche von 18 bis $90 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei A eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 5 bis $17 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ aufweist.
4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei B eine BET-Oberfläche von 3 bis $15 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei B eine Wasserstoffaufnahme für die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} von 0,6 bis $5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ aufweist.
6. Verwendung nach Anspruch 1, wobei Titandioxid(e) A und Titandioxid(e) B in einem Verhältnis von 0,5:1 bis 6:1 eingesetzt werden.
7. Verwendung von Titandioxidgemischen nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Oxidationskatalysatoren für die Synthese von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden.
8. Verwendung von Titandioxidgemischen nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Oxidationskatalysatoren für die Synthese von Phthalsäureanhydrid.
9. Verwendung von Titandioxidgemischen nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Katalysatoren, die sich in der Oberschicht eines aktivitätsstrukturierten Katalysatorsystems befinden.
10. Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, der auf Trägermaterial 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, wobei die Aktivmasse 3 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 1,0 Gew.-% P, 0 bis 1,5 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest Titandioxidgemische gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 enthält.

11. Katalysatorsystem, das mindestens zwei übereinander angeordnete Katalysatorschichten aufweist, wobei ein Katalysator nach Anspruch 10 in der Oberschicht verwendet wird.
- 5 12. Katalysatorsystem nach Anspruch 11, das mindestens drei übereinander angeordnete Schichten aufweist, wobei
- 10 a) der zum Reaktoreingang hin gelegene Katalysator der Oberschicht auf Trägermaterial 7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, wobei die Aktivmasse 6 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest Titandioxidgemische gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 enthält,
- 15 b) der nächst untere Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, wobei die Aktivmasse 5 bis 13 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,4 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest Titandioxid in Anatasform, gegebenenfalls wie in Schicht a), enthält,
- 20 c) der nächst untere, zum Reaktorausgang hin gelegene Katalysator auf Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, wobei die Aktivmasse 5 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,05 bis 0,4 Gew.-% P, 0 bis 0,3 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest Titandioxid in Anatasform, gegebenenfalls wie in
- 25 Schicht a), enthält.
13. Katalysatorsystem nach Anspruch 11, das mindestens vier übereinander angeordnete Schichten aufweist, wobei
- 30 a) der zum Reaktoreingang hin gelegene Katalysator der Oberschicht auf Trägermaterial 7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, wobei die Aktivmasse 6 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest Titandioxidgemische gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 enthält,
- 35 b1) der nächst untere Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, wobei die Aktivmasse 4 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall), 0 bis 0,4 Gew.-% P und als Rest Titandioxid in Anatasform, gegebenenfalls wie in Schicht a), enthält,
- 40

- 5 b2) der nächst untere Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, wobei die Aktivmasse 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall), 0 bis 0,4 Gew.-% P und als Rest Titandioxid in Anatasform, gegebenenfalls wie in Schicht a), enthält,
- 10 c) der nächst untere, zum Reaktorausgang hin gelegene Katalysator auf Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, wobei die Aktivmasse 5 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,05 bis 0,4 Gew.-% P und als Rest Titandioxid in Anatasform, gegebenenfalls wie in Schicht a), enthält.
- 15 14. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von Xylol, Naphthalin oder Gemischen davon in einem Rohrbündelreaktor, dadurch gekennzeichnet, dass Xylol, Naphthalin oder Gemische davon und ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas über einen Katalysator nach Anspruch 10 oder ein Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 11 bis 13 geleitet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/012283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J23/00 B01J23/22 B01J21/06 B01J35/00 B01J35/10 C07C51/00 B01J37/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2004/103944 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; NETO, SAMUEL; ZUEHLKE, JUERGEN; STORCK, SEBAS) 2 December 2004 (2004-12-02) cited in the application claims; examples; tables	1-14
P,X	WO 2004/103561 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STORCK, SEBASTIAN; ZUEHLKE, JUERGEN; NETO, SA) 2 December 2004 (2004-12-02) page 3, line 28 - page 9, line 15; claims; examples; tables	1-14
P,X	WO 2004/103943 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STORCK, SEBASTIAN; ZUEHLKE, JUERGEN; NETO, SA) 2 December 2004 (2004-12-02) page 3, line 36 - page 6, line 45; claims; examples; tables	1-14
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 February 2006		Date of mailing of the international search report 23/03/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer de Cauwer, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/012283

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2005/011862 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; NETO, SAMUEL; ZUEHLKE, JUERGEN; STORCK, SEBAS) 10 February 2005 (2005-02-10) the whole document	1-14
A	EP 0 539 878 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 5 May 1993 (1993-05-05) the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/012283

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2004103944	A	02-12-2004	DE	10323817 A1	09-12-2004
WO 2004103561	A	02-12-2004	DE	10323818 A1	09-12-2004
WO 2004103943	A	02-12-2004	DE	10323461 A1	09-12-2004
WO 2005011862	A	10-02-2005	DE	10335346 A1	24-02-2005
EP 0539878	A	05-05-1993	AU	650796 B2	30-06-1994
			AU	2729692 A	29-04-1993
			CZ	9203209 A3	12-05-1993
			DE	69207552 D1	22-02-1996
			DE	69207552 T2	05-06-1996
			ES	2084240 T3	01-05-1996
			KR	133049 B1	17-04-1998
			PL	296341 A1	12-07-1993
			US	5229527 A	20-07-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/012283

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

B01J23/00 B01J23/22 B01J21/06 B01J35/00 B01J35/10
C07C51/00 B01J37/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01J C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/103944 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; NETO, SAMUEL; ZUEHLKE, JUERGEN; STORCK, SEBAS) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-14
P,X	WO 2004/103561 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; STORCK, SEBASTIAN; ZUEHLKE, JUERGEN; NETO, SA) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) Seite 3, Zeile 28 - Seite 9, Zeile 15; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-14
P,X	WO 2004/103943 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; STORCK, SEBASTIAN; ZUEHLKE, JUERGEN; NETO, SA) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) Seite 3, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 45; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-14
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Februar 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/03/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

de Cauwer, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/012283

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 2005/011862 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; NETO, SAMUEL; ZUEHLKE, JUERGEN; STORCK, SEBAS) 10. Februar 2005 (2005-02-10) das ganze Dokument	1-14
A	EP 0 539 878 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 5. Mai 1993 (1993-05-05) das ganze Dokument	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/012283

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2004103944	A	02-12-2004	DE	10323817 A1	09-12-2004
WO 2004103561	A	02-12-2004	DE	10323818 A1	09-12-2004
WO 2004103943	A	02-12-2004	DE	10323461 A1	09-12-2004
WO 2005011862	A	10-02-2005	DE	10335346 A1	24-02-2005
EP 0539878	A	05-05-1993	AU	650796 B2	30-06-1994
			AU	2729692 A	29-04-1993
			CZ	9203209 A3	12-05-1993
			DE	69207552 D1	22-02-1996
			DE	69207552 T2	05-06-1996
			ES	2084240 T3	01-05-1996
			KR	133049 B1	17-04-1998
			PL	296341 A1	12-07-1993
			US	5229527 A	20-07-1993